

PLASMA RESISTANCE MEMBER

Patent number: JP10275524

Publication date: 1998-10-13

Inventor: NAGASAKI KOICHI

Applicant: KYOCERA CORP

Classification:

- international: H01B3/12; H01B3/12; C04B35/581; C23C14/34; C23C16/50; C23F4/00; H01L21/203; H01L21/H05H1/46

- european:

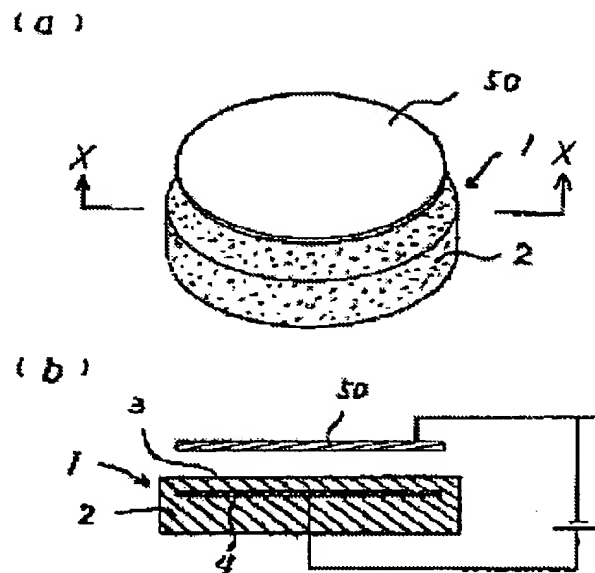
Application number: JP19970080657 19970331

Priority number(s):

Abstract of JP10275524

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent significant corrosion even if a plasma resistance member is exposed to plasma under halogen-based corrosive gas atmosphere and improve permeability of microwaves by forming an aluminum nitride sintered body essentially consisting of an aluminum nitride, an average crystal particle size thereof being a specific value or more, and a dielectric loss in a microwave band being a specific value or less.

SOLUTION: In an electrostatic chuck 1, an upper face of a ceramic base body 2 is used as a adsorption face 3, and an adsorption electrode 4 is embedded inside the adsorption face 3 of the ceramic base body 2. The ceramic base body 2 is 3 micrometers or more, for example 3 to 15 micrometers in average crystal particle size of an aluminum nitride and is formed of a high-purity aluminum sintered body in which a dielectric loss of the microwave band is 1×10^{-2} or less. Thereby permeability of the microwave can be increased, thus suppressing heating due to absorption of the microwave energy. Consequently, when an adsorbed material 50 is adsorbed and held by employing the electrostatic chuck 1, filming precision or etching processing precision can be improved.



【添付書類】



6 104

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-275524

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01B 3/12	327		H01B 3/12	327
	337			337
C04B 35/581			C23C 14/34	H
C23C 14/34			15/50	
18/50			C23F 4/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全6頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-80657

(22) 出願日 平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 長崎 浩一

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

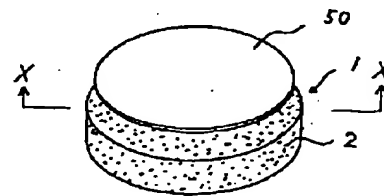
(54) (発明の名称) 耐プラズマ部材

(57) (要約)

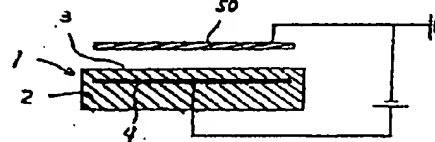
【課題】フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下において優れた耐プラズマ性を有するとともに、マイクロ波の透過性に優れた窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材を提供する。

【解決手段】フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝された基体を、窒化アルミニウムを主体とし、その平均結晶粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上であって、かつマイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-3} 以下である窒化アルミニウム焼結体により形成する。

(a)



(b)



(2)

特開平10-275524

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される基体を、窒化アルミニウムを主体とし、その平均結晶粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上であって、かつマイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-1} 以下である窒化アルミニウム焼結体により形成したことを特徴する耐プラズマ部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下で優れた耐プラズマ性を有するとともに、マイクロ波の高い透過性をもった窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材に関するものであり、例えば、半導体製造装置、液晶製造装置、感光ドラム製造装置等において、主にマイクロ波を使用し、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマを発生させるCVD装置やスパッタリング装置、あるいはエッチング装置等に用いられるマイクロ波導入窓やマイクロ波結合用アンテナ、あるいは静電チャックやサセプタなどの試料支持台等を構成する基体として好適なものである。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば、半導体装置の製造工程において、半導体ウエハに薄膜を形成するCVD装置やスパッタリング装置などの成膜装置、あるいは半導体ウエハに微細加工を施すエッチング装置などの半導体製造装置には、高集積化を目的としてマイクロ波を用いたプラズマ発生機構を備えたものが使用されており、その一つに電子サイクロトロン共鳴を用いたものがある。

【0003】この電子サイクロトロン共鳴は、電磁波による電磁界によって自由電子にエネルギーを与え、高密度のプラズマを発生させる機構であり、このプラズマエネルギーによって半導体ウエハ上に微細加工を施したり、成膜ガスを原子状態にまで分解して半導体ウエハ上に薄膜を形成するようになっていた。

【0004】ところで、このようなプラズマ発生機構を備えた半導体製造装置には、マイクロ波導入窓やマイクロ波結合用アンテナ、あるいはサセプタや静電チャックなどの試料支持台が用いられている。

【0005】そして、これらマイクロ波導入窓やマイクロ波結合用アンテナには、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下での耐プラズマ性、マイクロ波の高透過性（低誘電率、低誘電損失）、真空気密性が要求され、サセプタや静電チャックなどの試料支持台には、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下での耐プラズマ性、耐熱性、耐摩耗性が要求されることから、これらの耐プラズマ部材をアルミナ焼結体により形成したものがあった（特開平6-345527号公報参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミ

ナ焼結体は、耐熱衝撃性が低いことから、マイクロ波導入窓やマイクロ波結合用アンテナとして用いると、マイクロ波の透過時に局所的な温度上昇を生じ、この熱応力により破損する恐れがあり、試料支持台として用いた場合においても、局所的な温度上昇による破損の恐れがあるとともに、アルミナ焼結体は熱伝導特性が悪いために半導体ウエハを所定の温度に均一に加熱あるいは冷却することが難しく、成膜精度や加工精度に悪影響を与えるといった課題があった。

【0007】一方、近年、フッ素系や塩素系などハロゲン系腐食性ガス雰囲気下において優れた耐プラズマ性を有するとともに、アルミナ焼結体に比べて耐熱衝撃性に優れ、かつ高熱伝導特性を有する窒化アルミニウム焼結体により形成した耐プラズマ部材が提案されている（特開平5-251365号公報参照）。

【0008】ところが、窒化アルミニウム焼結体は、マイクロ波帯域の誘電損失が非常に大きくなるといった課題があった。

【0009】その為、この窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材をマイクロ波導入窓やマイクロ波結合用アンテナとして用いると、マイクロ波エネルギーの吸収が大きく、マイクロ波の透過性が悪いことから、所定出力のプラズマを発生させることができず、さらにはマイクロ波エネルギーの吸収に伴って高温に発熱することから、この熱応力によって破損する恐れがあり、試料支持台として用いると、マイクロ波エネルギーの吸収により試料支持台の温度が所定値より高くなるために、成膜精度や加工精度に悪影響を与えるといった課題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで、本件発明者は、アルミナ焼結体に比べて耐熱衝撃性及び熱伝導特性の点で優れるとともに、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下で優れた耐プラズマ性を有する窒化アルミニウム焼結体に着目し、この窒化アルミニウム焼結体のマイクロ波帯域における誘電損失を下げることをできないかを種々実験を繰り返したところ、誘電損失は窒化アルミニウムの粒子径に左右されることを知見し、その平均結晶粒子径を $3\mu\text{m}$ 以上とすることで、マイクロ波帯域における窒化アルミニウム焼結体の誘電損失を 1×10^{-1} 以下とできることを見出したものである。

【0011】即ち、本発明は、フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される耐プラズマ部材を、窒化アルミニウムを主体とし、その平均結晶粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上であって、かつマイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-1} 以下である窒化アルミニウム焼結体により形成したものである。

【0012】窒化アルミニウム焼結体の誘電損失を 1×10^{-1} 以下とするのは、誘電損失を 1×10^{-1} 以下とすることにより、マイクロ波の透過性を高め、マイクロ波

3

エネルギーの吸収に伴う発熱を抑えることができるからである。

【0013】ところで、マイクロ波帯域の誘電損失を 1×10^{-1} 以下とするためには、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10 \sim 15 \mu\text{m}$ とすることが重要である。

【0014】窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3 \mu\text{m}$ より小さくなると、耐プラズマ性や機械的強度等を高めることができるものの、マイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-1} より大きくなるために、マイクロ波の透過性が悪くなり、焼結体内に局部的な熱応力が発生するからである。なお、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が大きすぎると、窒化アルミニウム焼結体の機械的強度が大幅に低下することから、 $50 \mu\text{m}$ を上限とすることが良い。

【0015】一方、本発明の耐プラズマ部材を構成する窒化アルミニウム焼結体としては、実質的に窒化アルミニウムのみからなる高純度窒化アルミニウム焼結体、あるいは Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 などの希土類酸化物を $1 \sim 10$ 重量%の範囲で含有してなる窒化アルミニウム焼結体が良く、特に、高純度窒化アルミニウム焼結体は粒界相が殆ど存在しないためにプラズマによる腐食を大幅に抑えることができ、優れた耐プラズマ性を有している。

【0016】なお、窒化アルミニウム焼結体の気孔率が 1% より大きかったり、気孔径が $10 \mu\text{m}$ より大きなものがあると、プラズマによる腐食が進行することから、気孔率は 1% 以下、気孔径は $10 \mu\text{m}$ 以下の緻密質体とすることが良い。

【0017】また、これらの窒化アルミニウム焼結体には不純物として Si あるいは Na や Ca などの周期律表2a族元素が含まれているが、特に Si はハロゲン系腐食性ガスと反応し易く、プラズマによる腐食を促進させることになる。その為、耐プラズマ性を高めるうえで、 Si の含有量は 1500 ppm 以下、好ましくは 1000 ppm 以下とし、他の不純物についても 2000 ppm 以下とすることが良い。

【0018】ところで、本発明の耐プラズマ部材を製作するには、平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下である純度 99% 以上の AlN 粉末のみにバインダーと溶媒を添加混合して泥漿を作製するか、上記 AlN 粉末に平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 程度の Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 などの希土類酸化物を $1 \sim 10$ 重量%の範囲で添加し、さらにバインダーと溶媒を添加混合して泥漿を作製する。

【0019】ここで、 AlN 粉末の平均粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以下とするのは、均一な組成を得るためには微細な AlN 粉末を用いた方が良いからである。なお、上記 AlN 粉末に不純物として含有する Si の含有量は 1500 ppm 以下、 Na や Ca などの周期律表2a族元素の含有

(3)

特開平10-275524

4

量は 2000 ppm 以下のものが良い。

【0020】次に、これらの泥漿をドクターブレード法などのテープ成形法や押込成形法、あるいは押出成形法など公知の成形手段により所定の形状に成形するか、あるいは上記泥漿を乾燥造粒して顆粒を製作し、この顆粒を型内に充填して金型プレス法やラバープレス成形法など公知の成形手段により所定形状に成形する。

【0021】しかるのち、成形体を焼成するのであるが、焼結した窒化アルミニウム焼結体の平均結晶粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上とするためには焼成条件が重要となる。

【0022】成形体が AlN 粉末のみからなる時は、窒素雰囲気下で 65 kg/cm^2 程度に加圧しながら $2000 \sim 2100^\circ\text{C}$ 程度の温度で $1 \sim$ 数時間焼成することにより、純度が 99% 以上である高純度窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材を得ることができ、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上とすることができるとともに、成形体が AlN 粉末に希土類酸化物を含有させたものである時には、窒素雰囲気下で 65 kg/cm^2 程度に加圧しながら $1600 \sim 1900^\circ\text{C}$ 程度の温度で $1 \sim$ 数時間焼成することにより、希土類酸化物を含んだ窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材を得ることができ、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を $3 \mu\text{m}$ 以上とすることができ。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。

【0024】図1は本発明の耐プラズマ部材により形成した静電チャック1で、セラミック基体2の上面を吸着面3とし、該セラミック基体2の吸着面3側の内部に吸着用電極4を埋設したものであり、上記セラミック基体2を、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ で、マイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-1} 以下である高純度窒化アルミニウム焼結体により形成してある。

【0025】また、セラミック基体2の内部に埋設する吸着用電極4は、セラミック基体2の変形や破損を防ぐ観点から、セラミック基体2を形成する窒化アルミニウム焼結体の熱膨張係数と近似したものが良く、例えば、タングステン、モリブデン、コバルト等の金属、あるいはこれらの合金を用いることができる。

【0026】そして、この静電チャック1の吸着面3に被吸着物50を載置し、該被吸着物50と吸着用電極4との間に電圧を印加すると、誘電分極によるクーロン力や微小な漏れ電流によるジョンソン・ラーベック力を発現するため、被吸着物50を吸着面3に吸着保持することができる。そして、本実施形態では、静電チャック1を構成するセラミック基体2が、高純度窒化アルミニウム焼結体からなるため、フッ素系や塩素系などハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝されたとしても腐食が少なく、また、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上であるため、マイクロ波帯域の誘電損失を

(4)

特開平10-275524

5

1×10^{-1} 以下とすることができ、マイクロ波の透過性を高めることができる。その為、マイクロ波エネルギーの吸収に伴う発熱を抑えることができるため、この静電チャック1を用いて被固定物50を吸着保持し、静電チャック1の下面より温度制御機構により加熱あるいは冷却すれば、被固定物50を所定の温度に均一に加熱あるいは冷却することができるため、成膜精度やエッチング加工精度を向上させることができる。

【0027】図2は本発明の耐プラズマ部材により形成したサセプタ11で、円板状をしたセラミック基体12からなり、その上面を保持面13としたもので、該セラミック基体12を、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ で、マイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-1} 以下であり、かつ Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 などの希土類酸化物を $1 \sim 10$ 重量%の範囲で含有してなる窒化アルミニウム焼結体により形成してある。

【0028】本実施形態では、サセプタ11を構成するセラミック基体12が、窒化アルミニウム焼結体からなるため、フッ素系や塩素系などハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝されたとしても腐食が少なく、また、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 などの希土類酸化物を含有していることから、熱伝導率が 100W/mk 以上と熱伝導特性を高めることができる。しかも、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上であるため、マイクロ波帯域の誘電損失を 1×10^{-1} 以下とすることができ、マイクロ波の透過性を高めることができる。その為、マイクロ波エネルギーの吸収に伴う発熱を抑えることができるため、このサセプタ11の保持面13に被固定物50を載置し、サセプタ11の下面より赤外線ランプ51により間接的に加熱すれば、被固定物50を所定の温度に均一に加熱することができるため、成膜精度を向上させることができる。

【0029】図3は本発明の耐プラズマ部材により形成したマイクロ波導入窓21で、プラズマ発生機構により作られたマイクロ波を処理室に導く時に隔壁となるものである。このマイクロ波導入窓21は円板状をしたセラミック基体22からなり、該セラミック基体22を、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ で、マイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-1} 以下である高純度窒化アルミニウム焼結体により形成してある。

【0030】また、上記セラミック基体22の両面は、成膜装置やエッチング装置にリングなどのシール材を介して気密にシールするとともに、耐プラズマ性を高めるためにその面粗さを中心線平均粗さ(Ra)で $0.2 \mu\text{m}$ 以下としてある。

【0031】本実施形態では、マイクロ波導入窓21を構成するセラミック基体22が、高純度窒化アルミニウム焼結体からなるため、フッ素系や塩素系などハロゲン

6

系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝されたとしても腐食が少なく、また、マイクロ波の透過性が高いことから、所定出力のプラズマを発生させることができるとともに、マイクロ波エネルギーの吸収が少ないため、熱応力による破損を防ぐことができる。

【0032】なお、本実施形態では、本発明の耐プラズマ部材により静電チャック、サセプタ、マイクロ波導入窓を形成した例を示したが、他に、プラズマ発生機構を備えるCVD装置やスパッタリング装置などの成膜装置、あるいはエッチング装置等に用いられるマイクロ波結合用アンテナ、処理室の監視窓、処理室の内壁材などを構成する基体としても好適に使用できることは言うまでもない。

【0033】(実施例) ここで、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を異ならせた高純度窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材を試作し、その熱伝導率、マイクロ波帯域の比誘電率及び誘電損失について測定実験を行った。

【0034】本実験では、平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ 程度で、かつ不純物としてSiを 1000ppm 以下の範囲で含む純度 99.8% のAlN粉末にバインダーと溶媒を加えて泥漿を製し、ドクターブレード法にて厚さ 0.4mm のグリーンシートを複数枚形成した。そして、これらのグリーンシートを積層し、 80°C 程度の温度雰囲気下で 50kg/cm^2 の圧力を加えながら熱圧着したあと、切削加工を施して円板状の板状体とし、しかるのち、真空脱脂したあと、窒素雰囲気下で圧力を $1 \sim 100\text{kg/cm}^2$ 、焼成温度を $1600 \sim 2200^\circ\text{C}$ の範囲で適宜調整することにより、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を異ならせた直径 200mm 、厚み 8mm の円盤状をしたセラミック基体を製し、両面を中心線平均粗さ(Ra) $0.1 \mu\text{m}$ に研磨したものを試料として使用した。

【0035】そして、これらの試料の熱伝導率、比誘電率、誘電損失をそれぞれ測定した。

【0036】なお、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径は、試料断面を 1000 倍に拡大したSEM(電子顕微鏡)写真を撮影し、この写真に 10 本の線を任意に引いたあと、各線の長さの合計を各線上にある結晶の数で割った値を平均値として測定し、熱伝導率はレーザーフラッシュ法により測定し、マイクロ波帯域での比誘電率と誘電損失については、レゾナータ法により 2.45GHz の共振周波数にて測定した。

【0037】各試料の特性(熱伝導率、比誘電率、誘電損失)は表1に示す通りである。

【0038】

【表1】

(5)

特開平10-275524

7

8

	純度	窒化アルミニウム平均結晶粒子径(μm)	熱伝導率(W/mK)	比誘電率	誘電損失($\times 10^{-3}$)
A	99.9	2	80	8.9	20
B	99.9	3	80	8.5	10
C	99.9	5	80	8.5	8
D	99.9	10	80	8.4	4
E	99.9	20	80	8.4	8
F	99.9	30	80	8.4	8

※純度とは窒化アルミニウム焼結体の純度のことである。

【0039】この結果、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が大きくなるにしたがって、比誘電率及び誘電損失が小さくなる傾向にあり、特に、試料B～Fのように窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を $3\mu\text{m}$ 以上とすれば、誘電損失を 1×10^{-3} 以下とすることができた。なお、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を大きくしても熱伝導率には変化が見られなかった。

【0040】次に、これらの試料をマイクロ波導入窓として電子マイクロトン共鳴を用いたCVD装置に組み込み、マイクロ波の透過性及びCF₄ガス雰囲気下での耐プラズマ性について実験を行った。

【0041】本実験では、マイクロ波の透過性について2.45GHz、2kWのマイクロ波を導入した時の発熱を測定することにより評価し、耐プラズマ性については、厚みに対する腐食量が $10\mu\text{m}$ 未満のものを○とし、それ以上のものを×として評価した。

【0042】それぞれの結果は表2に示す通りである。

【0043】

【表2】

	発熱温度(℃)	耐プラズマ性
A	120	○
B	80	○
C	50	○
D	30	○
E	50	○
F	50	○

【0044】この結果、いずれの試料も、高純度窒化アルミニウム焼結体からなるため、耐プラズマ性は優れていた。

【0045】しかしながら、試料Aは窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $2\mu\text{m}$ と小さいために、誘電損失が 1×10^{-3} より大きく、そのためにマイクロ波導入窓が 120°C にまで発熱した。

【0046】これに対し、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の試料B～Fは、誘電損失が 1×10^{-3} 以下であるために、発熱温度が高くても 60°C にまで抑えることができ、特に、本実験例の窒化アルミニウム焼結体では、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を $10\mu\text{m}$ とした試料Dのものが最も発熱を抑えることができた。

【0047】このように、窒化アルミニウムの平均結晶粒子径を $3\mu\text{m}$ 以下とすれば、誘電損失を 1×10^{-3} 以下とすることができ、マイクロ波の透過性を高められることが判る。

【0048】なお、本実施例では、高純度窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材について示したが、希土類酸化物を含有する窒化アルミニウム焼結体からなる耐プラズマ部材においても同様の傾向が見られた。

【0049】

【発明の効果】以上のようにより、本発明によれば、フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される耐プラズマ部材を、窒化アルミニウムを主体とし、その平均結晶粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上であって、かつマイクロ波帯域の誘電損失が 1×10^{-3} 以下である窒化アルミニウム焼結体により形成したことにより、ハロゲン系腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝されたとしても大きな腐食が見られず、かつマイクロ波の透過性に優れたものとすることができる。

【0050】その為、本発明の耐プラズマ部材により静電チャックやサセプタなどの試料支持台を形成すれば、マイクロ波の吸収に伴う発熱を抑えることができるため、被固定物を所望の温度に均一に加熱、冷却することができ、マイクロ波導入窓やマイクロ波結合用アンテナを形成すれば、所定出力をもったプラズマを発生させることができるため、成膜精度や加工精度を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の耐プラズマ部材により形成した静電チャックを示す斜視図であり、(b)は(a)のX-X線断面図である。

(6)

特開平10-275524

10

【図2】本発明の耐プラズマ部材により形成したサセプタを示す斜視図である。

【図3】本発明の耐プラズマ部材により形成したマイクロ波導入窓を示す斜視図である。

【符号の説明】

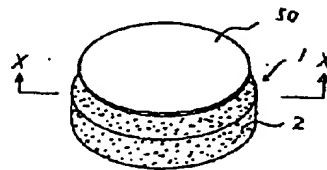
1・・・静電チャック、 2・・・セラミック基体、
3・・・吸着面、 4・・・吸着用電極、 11・・・サセプタ、 12・・・セラミック基体、 13・・・保持面、
21・・・マイクロ波導入窓、 22・・・セラミック基体、 50・・・被吸着物、 51・・・赤外線ランプ

【図1】

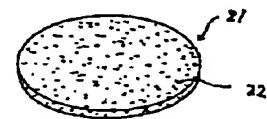
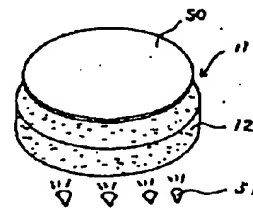
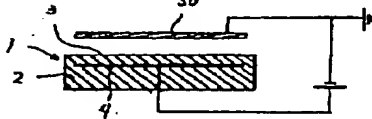
【図2】

【図3】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C23F 4/00

H01L 21/203

21/68

H05H 1/46

// H01L 21/205

21/3065

H01L 21/203

21/68

H05H 1/46

H01L 21/205

C04B 35/58

H01L 21/302

S

R

C

104

Y

B

[Title of the Invention]

PLASMA RESISTANT MEMBER

[Abstract]

[Problem to be solved]

5 To provide a plasma resistant member having excellent plasma resistance even in an environment of a halogen type corrosive gas such as a fluorine type or chlorine type gas and excellent in microwave transmissibility.

[Solution]

10 A substrate to be exposed to plasma in a halogen type corrosive gas atmosphere such as a fluorine type or chlorine type gas is made of an aluminum nitride sintered body mainly composed of aluminum nitride and having an average crystal particle diameter of $3\ \mu\text{m}$ or larger and a dielectric loss of 1×10^{-2} or less in a microwave band.

15 [Claim]

1. A plasma resistant member comprising a substrate to be exposed to plasma in a halogen type corrosive gas atmosphere such as a fluorine type or chlorine type gas, wherein the substrate is made of an aluminum nitride sintered body mainly composed of aluminum nitride and having an average
20 crystal particle diameter of $3\ \mu\text{m}$ or larger and a dielectric loss of 1×10^{-2} or less in a microwave band.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of the Invention]

25 The invention relates to a plasma resistant member made of an

aluminum nitride sintered body having excellent plasma resistance in an environment of a halogen type corrosive gas such as a fluorine type or chlorine type gas and excellent in microwave transmissibility and for example, in a semiconductor fabrication apparatus, a liquid crystal
5 production apparatus, a photosensitive drum manufacturing apparatus and the like, the member is suitable for a substrate composing a microwave introduction window and a microwave-coupling antenna to be used in a CVD apparatus, a sputtering apparatus, an etching apparatus or the like in which microwave is mainly used and plasma is generated in an environment
10 of a halogen type corrosive gas or composing a specimen supporting stand or the like such as an electrostatic chuck or a susceptor.

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, for example, in the semiconductor device fabrication
15 process, an apparatus provided with a plasma generation mechanism using microwave for highly dense integration has been employed for a film formation apparatus such as a CVD apparatus and a sputtering apparatus for forming a thin film on a semiconductor wafer or a semiconductor device fabrication apparatus such as an etching apparatus for finely processing a
20 semiconductor wafer and one of such apparatuses employs electron-cyclotron resonance.

[0003]

The electron-cyclotron resonance is a mechanism for generating high density plasma by supplying energy to free electrons by an electromagnetic
25 field by electromicrowave and a semiconductor wafer is finely processed by

the plasma energy generated thereby or a thin film is formed on a semiconductor wafer by decomposing film forming gases to atomic state.

[0004]

A semiconductor device fabrication apparatus provided with such
5 plasma generation mechanism comprises a microwave introduction window, a microwave-coupling antenna, or a specimen supporting stand such as a susceptor or an electrostatic chuck.

[0005]

The microwave introduction window and the microwave-coupling
10 antenna are therefore required to have plasma resistance in the halogen type corrosive gas atmosphere, high microwave transmissibility (a low dielectric constant and a low dielectric loss factor), and good vacuum air-tightness and the specimen supporting stand such as a susceptor and an electrostatic chuck is required to have plasma resistance, heat resistance,
15 and wear resistance in the halogen type corrosive gas atmosphere, so that those made of alumina sintered bodies have been made available as such plasma resistant members (reference to Japanese published unexamined Application No. 6-345527).

[0006]

20 [Problems to be Solved]

However, since an alumina sintered body is inferior in thermal impact resistance, if it is used for a microwave introduction window or a microwave-coupling antenna, the temperature increases locally at the time of microwave transmission and owing to the thermal stress, the alumina
25 sintered body is possibly broken and also, in the case of using the alumina

sintered body for a specimen supporting stand, it is possibly broken because of local temperature increase and at the same time, because of poor thermal conductivity, it is difficult for the alumina sintered body to evenly heat or cool a semiconductor wafer to a prescribed temperature and thus there have
5 been a problem that the film formation precision or processing precision is adversely affected.

[0007]

On the other hand, a plasma resistant member made of an aluminum nitride sintered body having excellent plasma resistance even in
10 an environment of a halogen type corrosive gas such as a fluorine type or chlorine type gas and excellent in thermal impact resistance and having a high thermal conductivity as compared with those of an alumina sintered body is proposed (reference to Japanese published unexamined Application No. 5-251365).

15 [0008]

However, the aluminum nitride sintered body has a problem that the dielectric loss in the microwave band becomes considerably high.

[0009]

Therefore, if a plasma resistant member made of the aluminum
20 nitride sintered body is used as a microwave introduction window or a microwave-coupling antenna, since the microwave energy is considerably absorbed and the transmission of the microwave is deteriorated, plasma with a prescribed output intensity can not be generated and moreover, since the member is heated to a high temperature because of the microwave
25 energy absorption, the member may be broken by the thermal stress caused

thereby and in the case the member is used as a specimen supporting stand, the temperature of the specimen supporting stand is increased to a prescribed level or higher accompanied with the absorption of the microwave energy and accordingly, the film formation precision or processing precision is adversely affected.

[0010]

[Means for Solving the Problems]

Giving attention to an aluminum nitride sintered body excellent in thermal impact resistance and the thermal conductivity as compared those of an alumina sintered body and also having excellent plasma resistance in the halogen type corrosive gas atmosphere, inventors of the invention have repeatedly carried out various experiments to find whether the dielectric loss of the aluminum nitride sintered body in the microwave band can be decreased or not and consequently have found that the dielectric loss is affected by the particle diameter of aluminum nitride and that the dielectric loss of the aluminum nitride sintered body in the microwave band can be suppressed to 1×10^{-2} or less by controlling the average crystal particle diameter to be 3 μm or larger.

[0011]

That is, a plasma resistant member of the invention to be exposed to plasma in a halogen type corrosive gas atmosphere such as a fluorine type or chlorine type gas is made of an aluminum nitride sintered body mainly composed of aluminum nitride and having an average crystal particle diameter of 3 μm or larger and a dielectric loss of 1×10^{-2} or less in a microwave band.

[0012]

The reason for controlling the dielectric loss of the aluminum nitride sintered body to be 1×10^{-2} or less is because the microwave transmission can be increased and heat generation accompanied with microwave energy absorption can be suppressed.

[0013]

To suppress the dielectric loss in the microwave band to 1×10^{-2} or less, it is very important to control the average crystal particle diameter of aluminum nitride to be $3 \mu\text{m}$ or larger, preferably 10 to $15 \mu\text{m}$.

10 [0014]

That is because if the average crystal particle diameter of aluminum nitride is smaller than $3 \mu\text{m}$, although the plasma resistance, mechanical strength or the like can be increased, the dielectric loss in the microwave band becomes higher than 1×10^{-2} and therefore the microwave transmission is deteriorated to result in generation of local thermal stress in the sintered body. Additionally, if the average crystal particle diameter of aluminum nitride is too large, the mechanical strength of the aluminum nitride sintered body is considerably decreased and therefore it is better to limit to $50 \mu\text{m}$.

20 [0015]

On the other hand, as the aluminum nitride sintered body comprising the plasma resistant member of the invention, a high purity aluminum nitride sintered body substantially containing only aluminum nitride, or an aluminum nitride sintered body containing 1 to 10% by weight of rare earth oxides such as Y_2O_3 , Er_2O_3 , and CeO_2 is preferable and

especially the high purity aluminum nitride sintered body can significantly suppress corrosion by plasma and thus has excellent plasma resistance since it scarcely has grain boundaries.

[0016]

5 In addition, if the porosity of the aluminum nitride sintered body is higher than 1% or if there are pores with a pore diameter of larger than 10 μm , corrosion by plasma proceeds and therefore the aluminum nitride sintered body is better to have a highly dense structure with a porosity of 1% or less and a pore diameter of 10 μm or smaller.

10 [0017]

 Further, the aluminum nitride sintered body contains, as impurities, Si, Na or a group IIA element such as Ca and especially Si easily react with a halogen type corrosive gas and promote corrosion by plasma. Therefore, in terms of improvement of the plasma resistance, the content of Si should
15 be suppressed to 1,500 ppm or less, preferably 1,000 ppm or less, and the content of other impurities should also be suppressed to 2,000 ppm or less.

[0018]

 With respect to production of the plasma resistant member of the invention, either a binder and a solvent are added to and mixed with only an
20 AlN powder with a purity of 99% or higher and having an average crystal particle diameter of 3 μm or smaller, preferably 1 μm or smaller to obtain a slurry or a binder and a solvent are added to and mixed with the above-mentioned AlN powder mixed with 1 to 10% by weight of rare earth oxides such as Y_2O_3 , Er_2O_3 , and CeO_2 having an average crystal particle
25 diameter of 1 μm to obtain a slurry.

[0019]

At that time, the reason for setting the average crystal particle diameter of the AlN powder to be 3 μm or smaller is because a fine AlN powder is better to obtain an even composition. Incidentally, the content of Si as an impurity in the foregoing AlN powder is preferable to be 1,500 ppm or less and the content of Na and a group IIA element such as Ca is preferable to be 2,000 ppm or less.

[0020]

Next, these slurries are formed into prescribed shapes by a conventionally known forming means, e.g. a tape formation method such as a doctor blade method, a casting formation method, or an extrusion molding method. Alternately, the above-described slurries are dried and granulated to obtain granules and the obtained granules are fed in a mold and formed into prescribed shapes by a conventionally known forming means such as a press molding method or a rubber pressing molding method.

[0021]

After that, the formed bodies are fired and the firing conditions are very important in order to control the average crystal particle diameter of the resulting sintered aluminum nitride sintered bodies to be 3 μm or larger.

20 [0022]

If a formed body is made of only an AlN powder, a plasma resistant member made of a highly pure aluminum nitride sintered body with a purity of 99% or higher can be obtained and the average crystal particle diameter of the aluminum nitride can be controlled to be 3 μm or larger by firing the formed body at a temperature about 2,000 to 2,100°C for 1 to

several hours in nitrogen atmosphere pressurized at around 65 kg/cm².

Meanwhile if a formed body is consisting of an AlN powder mixed with rare earth oxides, a plasma resistant member made of an aluminum nitride sintered body containing the rare earth oxides can be obtained and the
5 average crystal particle diameter of the aluminum nitride can be controlled to be 3 μ m or larger by firing the formed body at a temperature about 1,600 to 1,900°C for 1 to several hours in nitrogen atmosphere pressurized at around 65 kg/cm².

[0023]

10 [Embodiments of the Invention]

Hereinafter, embodiments of the invention will be described.

[0024]

Fig. 1 shows an electrostatic chuck 1 made of a plasma resistant member of the invention. The top face of the ceramic substrate 2 is set to
15 be an attraction face 3 and electrodes 4 for attraction are embedded inside in the attraction face 3 side of the ceramic substrate 2 and the foregoing ceramic substrate 2 is made of a high purity aluminum nitride sintered body having an average crystal particle diameter of aluminum nitride in a range of 3 to 15 μ m and a dielectric loss in the microwave band of 1×10^{-2} or less.

20 [0025]

The electrodes 4 for attraction embedded in the inside of the ceramic substrate 2 are preferable to have a thermal expansion coefficient approximate to that of the aluminum nitride sintered body forming the ceramic substrate 2 in terms of prevention of deformation and damage of the
25 ceramic substrate 2 and for example, metals such as tungsten, molybdenum,

Kovar or the like and their alloys can be used.

[0026]

When an object to be attracted 50 is put on the attraction face 3 of the electrostatic chuck 1 and voltage is applied between the object 50 and the electrodes 4 for attraction, Coulomb force owing to dielectric polarization and Johnsen-Rahbek force owing to slight leakage current are generated to attract and hold the object 50 by the attraction face 3. In this embodiment, since the ceramic substrate 2 composing the electrostatic chuck 1 is made of the high purity aluminum nitride sintered body, it is scarcely corroded even if it is exposed to plasma in the environment of the halogen type corrosive gas such as a fluorine type or chlorine type gas and further, since the average crystal particle diameter of aluminum nitride is 3 μm or larger, the dielectric loss in the microwave band can be suppressed to 1×10^{-2} or less. Consequently, heat generation due to the absorption of microwave energy can be suppressed and therefore, if the object 50 to be fixed is attracted and held by the electrostatic chuck 1 and heated or cooled from the down face of the electrostatic chuck 1 by a temperature control mechanism, the object 50 to be fixed can evenly be heated or cooled to a prescribed temperature and accordingly, the film formation precision and etching processing precision can be improved.

[0027]

Fig. 2 shows a susceptor 11 made of a plasma resistant member of the invention and comprising a disk-like ceramic substrate 12 and the top face of the substrate is set to be a holding face 13 and the ceramic substrate 12 is made of an aluminum nitride sintered body containing 1 to 10% by

weight of rare earth oxides such as Y_2O_3 , Er_2O_3 , and CeO_2 and having an average crystal particle diameter of aluminum nitride in a range of 3 to 15 μm and a dielectric loss in the microwave band of 1×10^{-2} or less.

[0028]

5 In this embodiment, since the ceramic substrate 12 composing the susceptor 11 is made of the aluminum nitride sintered body, it is scarcely corroded even if it is exposed to plasma in the environment of the halogen type corrosive gas such as a fluorine type or chlorine type gas and further, since rare earth oxides such as Y_2O_3 , Er_2O_3 , and CeO_2 are contained therein,
10 the thermal conduction property can be improved such that the thermal conductivity is 100 W/mk or higher. Moreover, since the average crystal particle diameter of aluminum nitride is 3 μm or larger, the dielectric loss in the microwave band can be suppressed to 1×10^{-2} or less. Consequently, heat generation accompanied with the absorption of microwave energy can
15 be suppressed and therefore, if the object 50 to be fixed is set on the holding face 13 of the susceptor 11 and indirectly heated from the down face of the susceptor 11 by an IR lamp 51, the object 50 to be fixed can evenly be heated or cooled to a prescribed temperature and accordingly, the film formation precision can be improved.

20 [0029]

Fig. 3 shows a microwave introduction window 21 made of a plasma resistant member of the invention and to be a partitioning wall in the case of introducing microwave generated by a plasma generation mechanism into a treatment chamber. The microwave introduction window 21 is composed
25 of a disk-like ceramic substrate 22 and the ceramic substrate 22 is made of a

high purity aluminum nitride sintered body having an average crystal particle diameter of aluminum nitride in a range of 3 to 15 μm and a dielectric loss in the microwave band of 1×10^{-2} or less.

[0030]

5 Both sides of the foregoing ceramic substrate 22 are air-tightly sealed with a film formation apparatus or an etching apparatus with sealing members such as O rings and in order to increase the plasma resistance, their surface roughness is adjusted to be 0.2 μm or less on the basis of arithmetical mean deviation (Ra).

10 [0031]

 In this embodiment, since the ceramic substrate 22 composing the microwave introduction window 21 is made of a high purity aluminum nitride sintered body, it is scarcely corroded even if it is exposed to plasma in the environment of the halogen type corrosive gas such as a fluorine type or
15 chlorine type gas and further, since the microwave transmissibility is high, plasma with a prescribed output intensity can be generated and at the same time, since the microwave energy absorption is slight, damages by thermal stress can be prevented.

[0032]

20 In the embodiments, the electrostatic chuck, the susceptor, and the microwave introduction window made of the plasma resistant members of the invention are exemplified, however it is no need to say that such plasma resistant members can be used suitably as substrates composing a microwave-coupling antenna, a monitoring window of a treatment chamber,
25 an interior wall material of a treatment chamber to be employed for a film

formation apparatus such as a CVD apparatus, a sputtering apparatus, and the like provided with the plasma generation mechanism or an etching apparatus.

[0033]

5 [Examples]

Here, plasma resistant members of high purity aluminum nitride sintered bodies with different average crystal particle diameters of aluminum nitride were prepared and subjected to experiments for measuring the thermal conductivity, the dielectric constant in the
10 microwave band, and the dielectric loss.

[0034]

In examples, a binder and a solvent were added to an AlN powder with a purity of 99.8%, having an average particle diameter of about 1.2 μm , and containing Si of 1,000 ppm or less as an impurity to produce a slurry
15 and a plurality of green sheets with a thickness of 0.4 mm were produced by a doctor blade method. These green sheets were laminated and thermally bonded at a temperature of about 80°C by pressurizing at 50 kg/cm² and then subjected to cutting process to obtain disk-like plates. After that, the plates were vacuum degreased and fired at a temperature and a pressure
20 properly controlled in a range of 1,600 to 2,200°C and 1 to 100 kg/cm², respectively, in nitrogen atmosphere to obtain disk-like ceramic substrates with a diameter of 200 mm and a thickness of 8 mm with different average crystal particle diameters of aluminum nitride and the substrates ground in both faces to have the arithmetical mean deviation (Ra) of 0.1 μm were used
25 as specimens.

[0035]

The thermal conductivity, the dielectric constant, and the dielectric loss of these specimens were measured respectively.

[0036]

- 5 The average crystal particle diameter of aluminum nitride was measured as follows: a cross-section of each specimen was photographed by SEM (an electron microscope) with 1,000 magnifications and ten lines were optionally drawn in the photograph and then the total of the length of the respective lines was divided by the number of crystal particles on the
- 10 respective lines to obtain the value as the arithmetical means deviation.

The thermal conductivity was measured by a laser flash method and the dielectric constant and the dielectric loss in the microwave band were measured by a resonator method at a resonance frequency of 2.45 GHz.

[0037]

- 15 The properties (the thermal conductivity, the dielectric constant, and the dielectric loss) of the respective specimens are as shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

	Purity	Average crystal particle diameter of aluminum nitride (μm)	Thermal conductivity (W/mK)	Dielectric constant	Dielectric loss ($\times 10^{-2}$)
A	99.9	2	80	8.9	20
B	99.9	3	80	8.5	10
C	99.9	5	80	8.5	8
D	99.9	10	80	8.4	4
E	99.9	20	80	8.4	8
F	99.9	30	80	8.4	8

* Purity means the purity of an aluminum nitride sintered body.

[0039]

According to the results, as the average crystal particle diameter of aluminum nitride becomes larger, the dielectric constant and the dielectric loss tend to be smaller and especially, as the specimens B to F, if the average
5 crystal particle diameter of aluminum nitride was controlled to be 3 μm or larger, the dielectric loss could be suppressed to 1×10^{-2} or less. Incidentally, even if the average crystal particle diameter of aluminum nitride was increased, the thermal conductivity was found not changing.

[0040]

10 Next, an experiment was carried out to examine the microwave transmissibility and plasma resistance in CF_4 gas atmosphere by disposing these specimens as microwave introduction windows in a CVD apparatus using an electron-microtron resonance.

[0041]

15 In the experiment, the microwave transmissibility was evaluated by measuring the heat generation at the time of introducing microwave of 2 KW at 2.45 GHz and with the plasma resistance, \bigcirc is marked to those whose corrosion degree in the thickness was less than 10 μm and \times is marked to those which were corroded more than that.

20 [0042]

The results of the respective properties are shown as Table 2.

[0043]

[Table 2]

	Heat generation temperature (°C)	Plasma resistance
A	120	○
B	60	○
C	50	○
D	30	○
E	50	○
F	50	○

[0044]

According to the results, since all of the specimens were made of high purity aluminum nitride sintered bodies, they were excellent in plasma resistance.

[0045]

However, since the average crystal particle diameter of aluminum nitride was as small as 2 μm , the specimen A had a dielectric loss higher than 1×10^{-2} and for that, the microwave introduction window was heated to 120°C.

[0046]

On the other hand, the specimens B to F having an average crystal particle diameter of aluminum nitride 3 μm or smaller had dielectric loss of 1×10^{-2} or less, so that the heat generation temperature was suppressed to at highest 60°C and especially, among the aluminum nitride sintered bodies in this experiment, the window of the specimen D having an average crystal particle diameter of aluminum nitride adjusted to be 10 μm was found to be most efficient to suppress heat generation.

[0047]

As described above, it is found that if the average crystal particle

diameter of aluminum nitride is controlled to be 3 μm or smaller, the dielectric loss can be suppressed to 1×10^{-2} or less and accordingly, the microwave transmissibility can be increased.

[0048]

5 Incidentally, plasma resistant members made of the high purity aluminum nitride sintered bodies were exemplified in the Examples, and similar results were found in the case of plasma resistant members made of aluminum nitride sintered bodies containing rare earth oxides.

[0049]

10 [Effects of the Invention]

 According to the invention, a plasma resistant member to be exposed to plasma in a halogen type corrosive gas atmosphere such as a fluorine type or chlorine type gas is made of an aluminum nitride sintered body mainly composed of aluminum nitride and having an average crystal particle
15 diameter of 3 μm or larger and a dielectric loss of 1×10^{-2} or less in a microwave band, so that even if the plasma resistant member is exposed to plasma in a halogen type corrosive gas atmosphere, no significant corrosion occurs and excellent microwave transmissibility is obtained.

[0050]

20 Consequently, if the plasma resistant member of the invention is used for composing a specimen supporting stand of an electrostatic chuck or a susceptor, heat generation accompanied with microwave absorption can be suppressed and therefore, an object to be fixed can evenly be heated or cooled to a desired temperature and if the plasma resistant member is used
25 for composing a microwave introduction window or a microwave-coupling

antenna, plasma with a prescribed output intensity can be generated and therefore, the film formation precision and the processing precision can be increased.

[Brief Description of the Drawings]

- 5 [Fig. 1] Fig. 1A is a perspective view of an electrostatic chuck made of a plasma resistant member of the invention and Fig. 1B is a cross-sectional view along X-X line of Fig. 1A.

[Fig. 2] A perspective view showing a susceptor made of a plasma resistant member of the invention.

- 10 [Fig. 3] A perspective view showing a microwave introduction window made of a plasma resistant member of the invention.

[Explanation of Symbols]

- 1 an electrostatic chuck
- 2 a ceramic substrate
- 15 3 an attraction face
- 4 electrodes for attraction
- 11 a susceptor
- 12 a ceramic substrate
- 13 a holding face
- 20 21 a microwave introduction window
- 22 a ceramic substrate
- 50 an object to be attracted
- 51 an IR lamp